



TITLE:

核磁気共鳴吸収スペクトルによる 立体規則性カチオン重合に関する 研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

大隅, 行彦

CITATION:

大隅, 行彦. 核磁気共鳴吸収スペクトルによる立体規則性カチオン重合に関する研究. 京都大学, 1969, 工学博士

ISSUE DATE:

1969-07-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213178>

RIGHT:

氏 名	大 隅 行 彦 おお すみ ゆき ひこ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 287 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	核磁気共鳴吸収スペクトルによる立体規則性カチオン重合に 関する研究

(主 査)
論文調査委員 教 授 岡 村 誠 三 教 授 古 川 淳 二 教 授 三 枝 武 夫

論 文 内 容 の 要 旨

立体規則性ポリマーが Natta によって見出されて以来、その重合機構の研究は学術的にも工業的にも重要に成っている。従来の研究では、立体規則性ポリマーが生成する原因は触媒の不均一性にあると一般に考えられていた。しかし、ビニルエーテルのカチオン重合およびメタクリル酸メチルのアニオン重合の結果、均一触媒を用いても立体規則性重合の可能なことが最近になって明らかにされてきた。この均一触媒による重合に対して二、三の反応機構が提出されているが、何ずれもまだ推定の域を出ていない。

また立体規則性ポリマーの構造については主に X 線図を用いて研究が行なわれてきた。X 線図的研究では結晶性ポリマーについてのみの議論にとどまるし、また定量的な知見がえられない。この問題の解決の手段となったのは核磁気共鳴 (NMR) スペクトルであり、それによって研究は無定形ポリマーにまで及ぶようになり、異種ポリマー間の立体構造の比較も行なえるようになった。

本論文では主としてカチオン重合に重点を置き、NMR スペクトルによる研究を、

(a) ビニル化合物 ($\text{CH}_2=\text{CXY}$)

(b) β -置換ビニル化合物 ($\text{CHY}=\text{CHZ}$)

について、次の五項目の問題、

- 1) ビニル重合の立体構造を規制する要因
- 2) スチレン誘導体の立体規則性重合
- 3) ビニルエーテル類の立体規則性重合
- 4) β -置換ビニル化合物のポリマーの立体構造
- 5) β -置換ビニル化合物の重合における立体構造を規制する要因

を明らかにする目的で行なったものである。

まず第 1 編では従来この方面の研究結果を要約して未解決な問題点を明らかにし、本研究の目的を述べている。

第2編では、ビニル化合物のイオン重合における付加モノマーの立体構造規制の要因が何であるかを理論的に取扱い、スチレン誘導体とビニルエーテル類と二つのモノマーに大別して、ポリマーの立体構造に及ぼす重合条件の影響について詳細に検討した。

まず第1章では生長末端モノマー単位のもう一つ前の単位、すなわち前末端基の効果の定量的取扱いについて検討している。NMR スペクトルから求まる前末端基の立体構造を考慮した確率をもとに、前末端基効果の尺度を誘導し、それを $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ による α -メチルスチレン (α MS) の各溶溶媒中のカチオン重合に適用した。その結果、スチレン誘導体である α MS では前末端基効果は存在せず、末端基とモノマーの相互作用のみで立体構造は決まり、メタクリル酸メチル (MMA) のラジカル重合の場合と類似の取扱いが可能になったことが明らかとなった。またすでにポリマーの立体構造について報告されている $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ によるメチルビニルエーテル (MVE) のカチオン重合ならびに MMA のアニオン重合について前末端基効果の評価を行なった。この評価法により前末端基効果の存在とその大きさが求められ、MMA のアニオン重合における前末端基効果は MVE のカチオン重合の場合よりも大きいことが認められた。

第1章の確率論にもとづく前末端基効果の存在の議論にはパラメーターの多いことに基づく不明確さが存在するので第2章では中条氏の局所的秩序度の理論の取扱いによって、前末端基効果の存在を確認する試みを行なった。MVE のカチオン重合、MMA のアニオン重合において、前末端基効果が存在することが再び確認された。そして極性溶媒の前末端基効果に対する影響の仕方より考えて、MMA のアルキルアルカリ触媒による重合では、前末端基効果は対イオンと前末端基の相互作用によっていることがわかった。

しかし、MVE のカチオン重合では、極性溶媒を加えても前末端基効果は変化しなかった。このことは対イオンには無関係に前末端基のみによる前末端基効果の存在することを示している。

第3章ではスチレン誘導体である α MS の Friedel Crafts 触媒によるカチオン重合を行ない生成ポリマーの立体構造に及ぼす重合条件の影響が検討された。その結果、ポリマーの立体規則性は用いた溶媒のポリマーに対する溶解性に強く依存し、良溶媒中では非常に規則性は良いが、貧溶媒中ではアタクチックポリマーしか得られなかった。貧溶媒中では、生長末端のまわりに析出したポリマーセグメントのために、モノマーの最もエネルギー的に起こりやすい方向からの攻撃が困難になってくるため、アタクチックポリマーが生成するものと推定された。

第4章ではスチレン誘導体の O-メトキシスチレンをカオチン重合し、ポリマーのメトキシプロトンの NMR スペクトルからタクチシティを定量することを試みた。その結果、付加モノマーの立体構造は α MS の場合と同様に生長末端モノマー単位とモノマーの相互作用のみで決まっていることがわかった。重合条件の立体構造に及ぼす影響は非常に少なかった。

第5章では MVE をハロゲン化金属を触媒に用いてカチオン重合し、生成ポリマーのタクチシティを MMR スペクトルで測定し、種々の条件における前末端基効果について詳細に検討することを目的とした。ポリマーの立体構造は重合条件により影響され、特に溶媒の極性が低いとアイソタクチック構造が多く、溶媒の極性が増加するにつれてアイソタクチック構造の減少することがわかった。

第6章ではスチレン誘導体と MVE のカチオン重合において、付加モノマーの立体規制が異なるという結果がビニルエーテルにおいて一般性のあるものであるかどうかを検討するために α -ブチルビニルエー

ルを均一触媒を用いて重合し、生成ポリマーをポリ酢酸ビニルに変換して NMR スペクトルからタクチシティーを測定した。前末端基効果はここでも存在していることが明らかとなった。各種の均一触媒による前末端基効果について検討し MVE も含めてビニルエーテルのカチオン重合において、エンタルピー支配とエントロピー支配の前末端基効果が見出された。

第7章では不均一触媒である $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ 錯合体 (SA触媒) により MVE を重合し付加モノマーの立体構造を規制している要因について検討した。

この SA 触媒によっては比較的高温で結晶性の良い PMVE が得られた。NMR スペクトルによればこれらのポリマーは50%以上のアイソタクチック Triad フラクションを有することがわかった。この場合重合条件と立体構造の関係、ならびに確率論的取扱いによって、付加モノマーが生長末端に結合する前に触媒表面に吸着していることが推定された。

第3編では重合時におけるモノマーの付加の機構について生長末端～攻撃モノマー～対イオンの相対位置について正確な知見を得ることを目的として β -置換ビニルエーテルのカチオン重合を行なって、生成ポリマーの立体構造を NMR スペクトルによって解析した。この結果に基づいてポリマーの立体構造に及ぼす重合条件の影響について検討した。

まず第8章ではメチルプロピルエーテル (MPE) を均一触媒でカチオン重合し、生成ポリマーの α -炭素間の立体構造を NMR スペクトルから解析した。トランス異性体から得られる結晶性ポリマーはスレオージアイソタクチック構造に富んだものであり、シス異性体から得られる無定形ポリマーはスレオーとエリスロージアイソタクチックの両方の構造を持つポリマーであることを明らかにしている。

第9章では第8章で用いたポリマーを中心にして α -メトキシプロトンのスペクトルについて解析することを試み、 β -メチルプロトンのスペクトルから得られた結果とを併せてポリマーの立体構造について考察し、 α -と β -両炭素間のタクチシティーを同時に知ることを目的にした。その結果、ここで用いた重合条件では得られたポリマーの α -と β -炭素のタクチシティーは異なっていることが判明した。

これは付加モノマーの二重結合が単純にシスに開くか、トランスに開くかを議論することができず2種類以上の径路によってポリマー分子が生成されていると考えて考察が進められている。

第10章では MPE を均一触媒を用いてカチオン重合し、生成ポリマーの立体構造に及ぼす重合条件の影響について検討した。

まず重合溶媒の極性によってポリマーの立体構造が変化し、シス体から得られたポリマーでは溶媒の極性の影響が著しく、極性が増加するにつれてスレオー構造が増加した。一方、トランス体ではシス体に比べると変化は少ないが極性の増加にともないスレオー構造は僅かに減少した。また触媒の種類によってポリマーの立体構造は著しく変化する。なお重合温度によってポリマーの立体構造は変化し、シス体の重合では低温になるにつれてポリマーのエリスロ構造が増加した。一方、トランス体の場合には低温になるにつれてスレオ構造が増加した。さらにここで得られたポリマーは α -炭素と β -炭素のタクチシティーが異なり、 α -炭素はほとんどアイソタクチック構造であるが β -炭素はアイソタクチック構造とシンジオタクチック構造をもっていることがわかりこれらの結果をもとにして MPE の重合機構について考察した。

第11章では β -置換ビニル化合物のカチオン重合の反応機構についての知見を得るために MPE と2-

クロルエチルプロペニルエーテルをモノマーとして選んでポリマーの立体構造とともにカチオン重合性についても検討した。幾何異性体間の反応性の差について検討し、両モノマーともにシス異性体のカチオン重合性がトランス異性体よりも大きいことが判明した。

第12章では P. MPE の立体構造に関して得られた知見が、 β -置換ビニルエーテルの重合において一般性があるかどうかを検討するために他の β -置換ビニルエーテルのポリマーの立体構造を NMR スペクトルを用いて解析することを試みボル-2-クロルエチルプロペニルエーテルにおいて、 β -メチルプロトンのスペクトルから α -炭素のタクチシティーが定量されることが判明した。生成ポリマーの α -炭素間のタクチシティーはトランス異性体からのポリマーではスレオ-ジ-アイソタクチック構造に富んだものであり、シス異性体からのポリマーではスレオ-とエリスロ-ジ-アイソタクチック構造の両方の構造を持っていることがわかった。ポリマーの立体構造に及ぼす重合条件の影響は MPE の場合と同様であり、重合溶媒の極性の影響はトランス異性体ではほとんどなくシス異性体の重合で極性の影響が認められた。

論文審査の結果の要旨

この論文「核磁気共鳴吸収スペクトルによる立体規則性カチオン重合に関する研究」において、明らかにすることのできた事項は下記の項目に総括することができる。すなわち(I)ビニル化合物のイオン重合における付加モノマーの立体構造を規制する要因、(II)スチレン誘導体の立体規則性重合、(III)ビニルエーテル類の立体規則性重合、(IV) β -置換ビニル化合物のカチオン重合によって得られたポリマーの立体構造と(V) β -置換ビニル化合物のカチオン重合における付加モノマーの立体構造を規制する要因とである。次にその内容を述べる。

(I)ビニル化合物のイオン重合における付加モノマーの立体構造を規制する要因

一般にビニル化合物の立体規則性重合においてポリマーの立体規則性を誘起する原因として、生長ポリマー側に不斉中心を考える末端規制と触媒側に不斉中心を考える触媒規制の二つがある。

この研究の結果を要約すると(1) 均一触媒によるカチオン重合では主としてポリマー側に不斉中心がある末端規制が中心となっている。すなわち (i) スチレン誘導体の均一系カチオン重合においては、立体規制は末端ユニットとモノマーの相互作用にあり、前末端ユニットの影響は認められなかった。(ii) ビニルエーテル類の均一系カチオン重合では、立体規制は末端ユニットと前末端ユニットの両者で行なわれる。(iii) メタクリル酸エステル類の均一系アニオン重合では、立体規制は末端ユニットと前末端ユニットの両者によって行なわれる。この場合の前末端基効果は対カチオンが前末端ユニットのカルボニル基と配位していることによるものと推定された。また(2) 不均一触媒の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ 錯合体によるメチルビニルエーテルのカチオン重合では、触媒側に不斉中心がある触媒規制となっていることがわかった。

(II) スチレン誘導体の立体規則性重合

スチレン誘導体の均一系カチオン重合において、ポリマーの立体構造に及ぼす重合条件の影響はビニルエーテル類の場合と著しく異なっている。特に重合溶媒の影響において相違がみられ、 α -メチルスチレンの重合ではポリマーの立体構造は溶媒の極性に影響されず、良溶媒中では立体規則性の非常に良いポリマーが得られるのに反し、非溶媒中ではアタクチックポリマーしか得られない。O-メトキシスチレンの

重合でも、 α -メチルスチレンの場合と同様であった。またポリマーの立体構造に及ぼす触媒の種類による影響は、スチレン誘導体のカチオン重合ではほとんど認められなかった。

(Ⅲ) ビニルエーテル類の立体規則性重合

ビニルエーテル類の均一触媒によるカチオン重合では、重合条件のポリマーの立体構造に及ぼす影響は、前述のスチレン誘導体の場合にくらべると非常に顕著であった。特に溶媒の極性の影響が著しく、重合系に極性溶媒を添加するにつれてポリマーのアイソタクチシティーは減少した。置換基のかさ高い α -ブチルビニルエーテルの方がメチルビニルエーテルよりも溶媒の影響は大きかった。触媒の種類による影響もみられ、触媒の酸性度が増すにしたがってポリマーのアイソタクチシティーが減少した。

一方、メチルビニルエーテルを不均一触媒である $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ 錯合体で重合すると、均一触媒で得られるよりもポリマーの結晶性アイソタクチシティーはともに増加した。触媒濃度が増加するにつれて、ポリマーのアイソタクチシティーが増大した。またメチルビニルエーテルと2-クロルエチルビニルエーテルとの共重合においてこの不均一触媒と $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ とを比較すると共重合体の組成が触媒によって異なることを見出した。これらの結果から $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ 触媒による重合では付加モノマーは生長末端に結合する前に触媒表面に吸着していることが推定された。

(Ⅳ) β 置換ビニル化合物のカチオン重合によって得られたポリマーの立体構造

メチルプロペニルエーテルをモノマーに選び、種々の重合条件によってカチオン重合し、生成ポリマーの立体構造を NMR スペクトルを用いて解析した。

すなわちポリマーの β -メチルプロトンと α -メトキシプロトンのスペクトルを解析することによって、ポリマーの α -炭素と β -炭素のタクチシティーが異なることが明らかになった。ここで得られたポリマーでは α -炭素はアイソタクチックであるのに反し、 β -炭素はアタマチックからアイソタクチックにまで変化した。

また2-クロルエチルプロペニルエーテルをモノマーに選んで各種重合条件で重合して得られたポリマーを NMR スペクトルで解析した。このポリマーの場合には、 α 位のアルエキシル基のプロトンの吸収が複雑であるのでポリメチルプロペニルエーテルのように α -炭素と β -炭素のタクチシティーの両方を測定することはできなかった。しかしいかなる重合条件で得られたポリマーでも α -炭素はアイソタクチック構造のみからできていることがわかった。またトランス異性体から得られたポリマーはスレマーはスレオ構造が多く、シス異性体から得られたポリマーはスレオとエリスロジアーアイソタクチックの両構造を含んでいることが判明した。

(Ⅴ) β -置換ビニル化合物のカチオン重合における付加モノマーの立体構造を規制する要因

メチルプロペニルエーテルと2-クロルエチルプロペニルエーテル両モノマーのカチオン重合性、特にシスとトランス異性体間の反応について検討した。シスとトランス異性体を $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ により共重合することによって、シス異性体のカチオン重合性がトランス異性体よりも大きいことが判明した。また生成ポリマーの立体構造を測定し、ポリマーの立体構造がモノマーの組成とともに直線的に変化することを認めた。これはシス異性体とトランス異性体から生成するポリマーの立体構造が単独重合においても共重合においても変化しないことを示している。

なお無極性溶媒における重合系に極性溶媒を添加すると、シス異性体からのポリマーではスレオ構造が増加した。一方、トランス異性体からのポリマーではスレオ構造が多く溶媒の極性の影響は少なかった。また重合温度の影響はシス異性体からのポリマーでは低温ほどエリスロ構造が増えたがトランス異性体からのポリマーでは、スレオ構造が増えることがわかった。

ここで得られたポリマーはいずれも α -炭素と β -炭素のタクチシティーが異なっておりモノマーの二重結合の付加の機構は従来考えられているような単純なものでないことが判明した。

本論文の研究においては問題点を提起するに止まった部分もあり、さらに多くのモノマーについて検討する必要のある所もある。しかしながらこの研究によって少なくとも生成ポリマーの立体構造と重合条件の関係がかなり明瞭になったばかりでなく、付加モノマーの立体構造を規制する要因が統一的に取扱われ、さらに β -置換ビニルモノマーから得られたポリマーの立体構造をも明らかにしている。

これによってカチオン重合の生長反応機構に対して幾つかの新しい知見を加えており、学術上はもとより工業上も貢献する所がすくなくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。